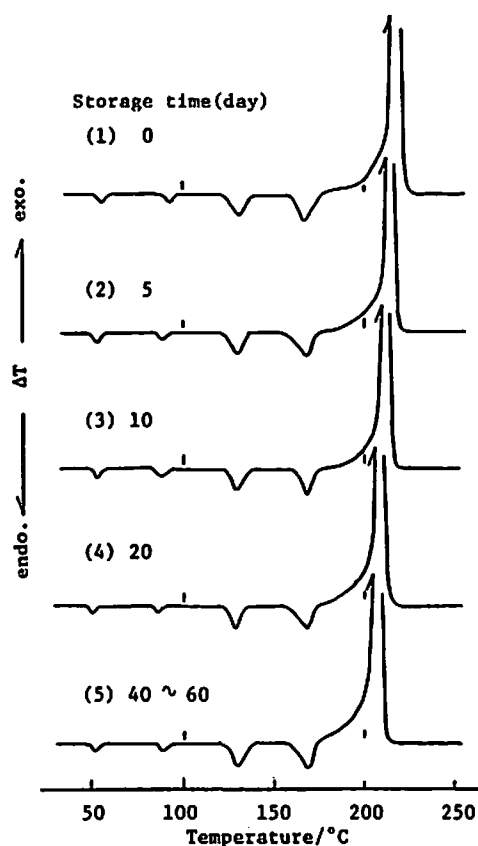




Sample; 10 mg(sealed holder)
Pressure; 30 Kg/cm² gauge, dT/dt=10 K/min

Fig. 1 DTA curves of propellant heated at 65°C

NH₄⁺, NO₃⁻イオンの分析は銆島津製作所製イオンクロマトグラフHIC-6A, 元素分析は銆柳本製作所製CHN コーダM3型を用いて行った。

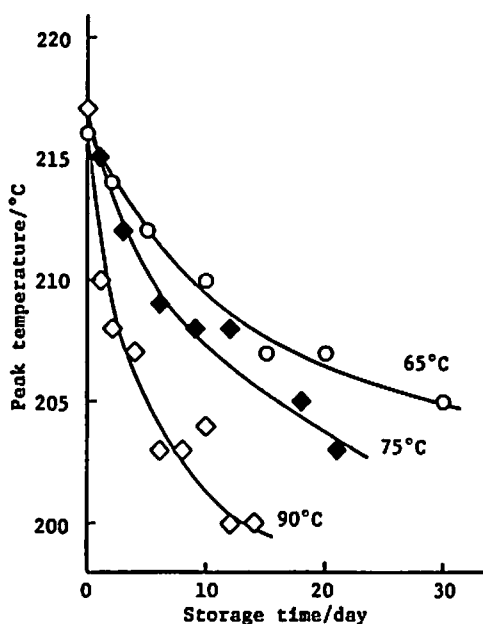
3. 結果および考察

3.1 推進薬の熱反応性の経時変化

Fig. 1に加速経時変化試験を行った試料のDTA曲線の中から加熱温度65°Cの例を示した。熱処理を行う前の推進薬(Fig. 1-(1))は、酸化剤である硝酸の結晶転移および融解にともなう吸熱ピークが現れるが、融解による最後の吸熱ピークの後、直ちに発熱分解に入る。217±1°Cにピークを示して反応を終了するが、この際約50°Cの瞬間的な温度上昇が見られる。

加速試験後の試料についてもほぼ同様に、硝酸の融解直後に発熱分解を始め、鋭い発熱ピークを生じて反応を終了するが、貯蔵時間が長い試料ほど発熱ピーク温度が低下し、推進薬が活性化して行くことが分かる。

そこで発熱分解のピーク温度に注目し、種々の貯蔵温度におけるピーク温度と貯蔵時間の関係をFig. 2に示した。いずれも分解ピーク温度は貯蔵時間が長くな



DTA conditions are the same as those in Fig. 1

Fig. 2 Peak temperature(DTA) of propellants heated at various temperatures

るほど低下し、当然のことながら低下の速度は貯蔵温度の高い試料ほど大きい。低下の割合は時間とともに小さくなり、貯蔵温度の如何にかかわらず200~205°C付近まで低下して一定となる。

3.2 推進薬の燃焼性の経時変化

まず推進薬の着火性の変化を検討するために発火点試験を行い、その結果を、Table 1に示した。発火温度は最低発火温度として、5回連続して発火しない温度のすぐ上の温度とした。不安定な物質、特に火薬類で用いられる4秒待ち時間は、本実験の場合には最低発火温度付近の待ち時間が70~120秒にもなるので着火性の参考にはならないので省略した。最後の列には発火おくれ時間の温度依存性 $r = A \exp(E/RT)$ より求めた見かけの活性化エネルギーを示した。

加速試験後の試料は、試験前の試料に比べて、いずれも発火温度は低下し、活性化エネルギーは小さくなっている。また、両者ともに同じ温度では時間が長いほど低く、また小さくなっており、推進薬の着火性は熱反応性と同様に、貯蔵時間が長くなると良くなる傾向にある。

次に固体推進薬の燃焼速度の経時変化を検討した。用いた推進薬は燃焼速度 r (mm/sec)が、圧力 P (kg/cm²)との関係式として $r = 0.2977 P^{0.3855}$ で示されるもので、圧力指数が0.3855、60kg/cm²の圧力下におけ

Table 1 Results of the ignition test for propellants heated at various temperatures

Temp(°C)	Time(hr)	Ti(°C)*	Ea(kJ/mol)
—	—	254	44.4
100	48	214	39.1
100	168	209	36.6
115	6	219	43.8
115	24	205	39.5
130	2	217	42.0
130	6	213	40.6

*Ti: Ignition temperature

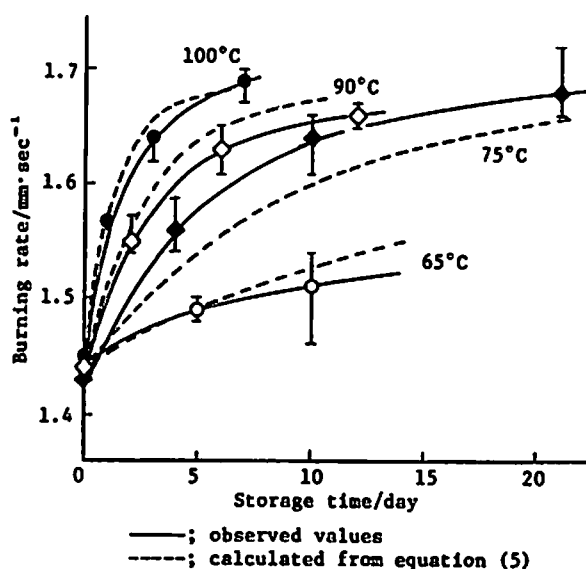


Fig. 3 Burning rate of propellants heated at various temperatures

る燃焼速度は1.44mm/secである。この推進薬を前述したように65～130℃間の6種の温度で貯蔵して加速変化試験を行った。

その中から4種の温度における燃焼速度の経時変化をFig.3に実線で示した。いずれも貯蔵時間が長くなるとともに燃焼速度は増加するが、熱分解温度の低下と同様に、燃焼速度の増加する割合は次第に小さくなり、約1.68mm/secに達して一定になっている。

3.3 燃焼速度の温度依存性

加速試験を行った6種の温度における燃焼速度の経時変化から、燃焼速度 $r(t)$ を温度 T と時間 t との関数として表すことを、次のように行った。温度および時間の単位は絶対温度(K)および日(day)である。

- (1) 初期の燃焼速度を測定値の平均値1.44mm/secとした。

- (2) 最終的に到達する燃焼速度をいずれの温度においても1.68mm/secとした。

- (3) 燃焼速度の変化率を x として x を(1)式で示す。

$$x = (r(t) - 1.44) / (1.68 - 1.44) \quad (1)$$

- (4) x と t との関係式は反応速度式の一次式と同じ形になるので、(2)式の関係から速度定数と同様に定数 k を求める。

$$\ln(1/(1-x)) = kt \quad (2)$$

- (5) 種々の温度における k からArrheniusプロットと同様にして $k = A \exp(-E/RT)$ の定数 A と E を決定し、(3)式を得た。

$$k = 1.064 \times 10^{12} \exp(-10410/T) \quad (3)$$

- (6) (2)式と(3)式から x について解くと(4)式となり、燃焼速度の変化率 x と貯蔵温度および貯蔵時間との関係が得られた。

Table 2 Estimated strage times(month) for the burning rate increase of 50% and 90% over its initial value

Temp(℃)	0	20	25	40
+50% *	888	65.8	36.2	6.79
+90% *	4200	311	171	32.1

$$*\% = 100 \times \{r(t) - 1.44\} / (1.68 - 1.44)$$

$$x = 1 - \exp \{-1.0643 \times 10^{12} \times t \times \exp(-10410/T)\} \quad (4)$$

(7) (1)式と(4)式から種々の温度および時間における燃焼速度の式として(5)式が得られた。

$$r(t) = 1.44 + 0.24[1 - \exp\{-1.0643 \times 10^{12} \times t \times \exp(-10410/T)\}] \quad (5)$$

(5) 式によって計算した燃焼速度の値をFig. 3に破線で併記した。実測値との一致は必ずしも良くないが、不一致の原因は、最終到達速度が一定でないのと(5)における Arrhenius 類似のプロットが完全に1本の直線上にのらないことによる。

しかし、燃焼速度の測定精度を考えると(5)式によっておよその推定は可能である。そこで常温付近において、燃焼速度が初期値(1.44mm/sec)の50%および90%増加する時間を計算してTable 2に示した。これは小さな試料片で化学的な要素のみを考慮したものであるから、実際は貯蔵する推進薬の量、形状および貯蔵の環境条件などにより多少は変わるものと考えられる。

3.4 経時変化における熱反応性と燃焼速度との対応

同じ貯蔵時間における熱分解の発熱ピーク温度と燃焼速度との関係をプロットすると、いずれの貯蔵温度においても直線関係が認められ、ピーク温度の低下とともに燃焼速度は大きくなる。しかし、貯蔵温度の相違により直線の傾きが異なったりして、両者間に定量的な関係を導き出すことはできなかった。

3.5 固体推進薬の経時変化におよぼす因子

貯蔵中における推進薬の重量変化および体積変化を測定した。前者は貯蔵中に減少(例えば、100℃、7日間で6~8 wt.%)するが、後者はほとんど無視できる。したがって貯蔵中に推進薬の密度が減少し、また酸化剤/バインダーの組成変化が考えられる。

重量減少の原因は、貯蔵中に昇華して来る物質の粉末X線回折および熱分析の結果から、酸化剤である硝酸が主で、それに触媒として添加した重クロム酸アンモニウムが混合していることが分かった。酸化剤や触媒の昇華が熱分解温度の低下および燃焼速度の増大の

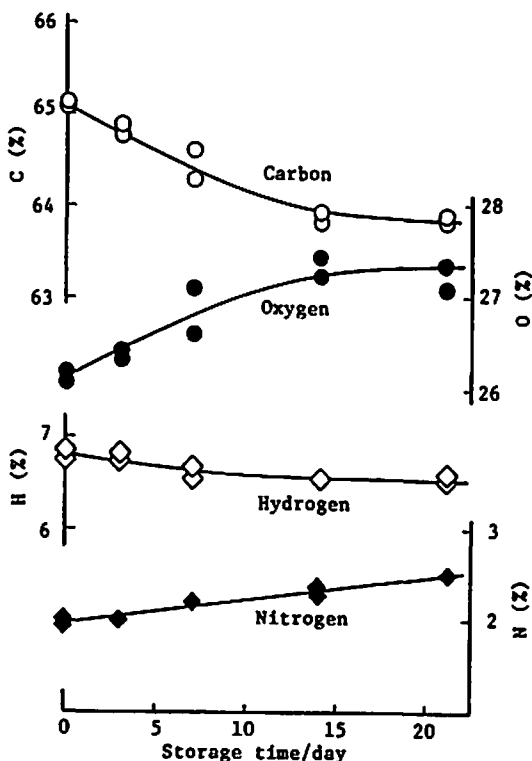


Fig. 4 Elemental analysis of binder for propellants heated at 75℃

原因となることは考え難いので、推進薬中の酸化剤およびバインダーの化学的变化を検討した。

硝酸や過塩素酸のアンモニウム塩は分解の初期ではアンモニアと酸分に解離し、酸分の分解促進効果により分解は加速的に進行するとされている。そこで加速経時変化試験を行った試料から硝酸を水で抽出し、アンモニウムイオン濃度と硝酸イオン濃度の測定を行ったところデータのばらつきは大きいものの、 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 比が約1~2%程大きくなっていることが分かった。

次にバインダーの変化を種々の温度で検討した。推進薬から硝酸を抽出した残りのバインダーはスポンジ状になっているが、この試料の元素分析結果の例として、75℃の場合をFig. 4に示した。貯蔵時間とともに

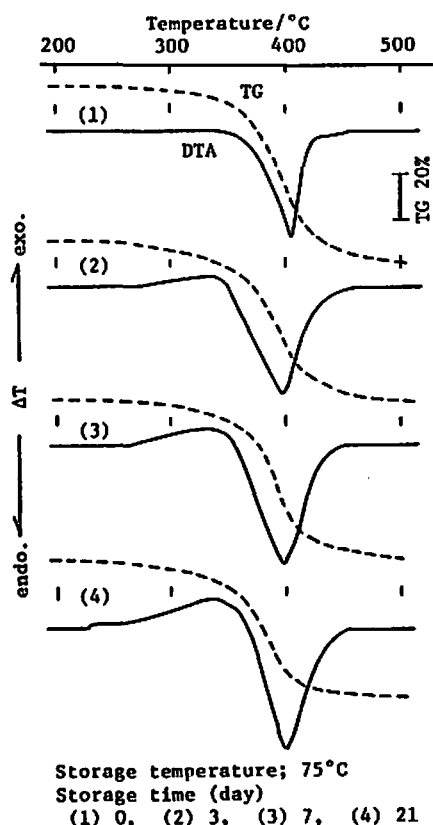


Fig. 5 DTA, TG curves of binder for propellants heated at 75°C

炭素と水素の含有率を減少し、酸素と窒素の割合は増加している。曲線の形は熱分解温度や燃焼速度の場合と同様にある時間で一定な値に近づいている。推進薬の製造および経時変化の際には架橋反応によるバインダーの硬化が起こるが、窒素や酸素が増加することはない。

窒素や酸素が増加する原因として考えられることは酸化剤との反応により過酸化物の生成やニトロ基の導入などが考えられるが、生成量が小さいため赤外分光分析その他の有機化合物の分析手段では、その生成を確認することは出来なかった。そこでバインダーのみを熱分析した結果をFig. 5に示した。

未処理の推進薬のバインダーは重量減少をともなう吸熱分解が生じるのみであるが、変化後の試料には吸熱分解に入る前に発熱ピークを生じている。時間の経過とともに発熱ピークは大きくなり、その開始温度は低温側へ移動している。特に酸素や窒素含有率の増加と発熱ピークが大きくなる傾向は貯蔵温度が高くなるほど著しくなることから、貯蔵期間中にバインダー

が活性化していることが分かる。

このようなことは熱分解温度の低下や燃焼速度の増大と対応しており、推進薬の熱反応性、燃焼反応性の変化の因子は、バインダーの組成変化が最も大きな影響を及ぼしていると考えられる。この組成変化は硝酸がバインダーと直接反応するか、アンモニアと硝酸とに解離した後で反応したかは不明である。

4. 結 論

硝酸/ポリウレタン系固体推進薬の加速経時変化試験を行い、次のような結論を得た。

- 1) 経時変化を受けた推進薬は、熱分解温度および発火温度が低下し、燃焼速度が大きくなり、しだいに一定値に近づく。
- 2) 燃焼速度の温度依存性から、燃焼速度と貯蔵温度および貯蔵時間との関係式として、(5)式を得た。
- 3) 熱反応性の変化と燃焼速度の変化とは対応性があり、両者の経時変化の因子は同じであろう。
- 4) 経時変化を受けた試料を、酸化剤とバインダーの両面から検討した。酸化剤では硝酸分の増加が考えられ、バインダーではその組成が変化(窒素および酸素の増加)し、窒素分の多くなった試料では熱分解温度が低下し、しかも発熱分解を生じる。
- 5) このように、推進薬の活性化の原因は、硝酸分の系内への蓄積、硝酸とバインダーとの反応によるニトロ基あるいは過酸化物の生成等によると推定される。

終りに、試料の調製および燃焼速度の測定をして頂いたダイセル化学工業株式会社の方々に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) K. Kishore and G. Prasad, J. Sci. Ind. Res., 38, 414 (1979)
- 2) K. Kishore, V. R. Pai Verneker and G. Prasad, Combust. Sci. Technol., 19, 107 (1979)
- 3) F. Volk, M. A. Bohn and G. Wunsch, Propellants, Explosives & Pyrotechnics, 12, 81 (1987)
- 4) K. Kishore and G. Prasad, Indian J. Technol., 18, 426 (1980)
- 5) K. Kishore, G. Prasad and K. Mohandas, Fuel, 59, 451 (1980)
- 6) G. Prasad, K. Kishore and V. R. Pai Verneker, Combust. Flame, 37, 197 (1980)
- 7) K. Kishore, G. Prasad and V. Gayathri, Indian J.

- Technol., 19, 212 (1981)
- 8) K. Kishore, V. R. Pai Verneker and G. Prasad,
Combust. Flame, 36, 79 (1979)
- 9) V. R. Pai Verneker, K. Kishore and U. V.
Varadaraju, *ibid.*, 45, 137 (1982)
- 10) K. Kishore, V. R. Pai Verneker and M. R.
Sunitha, *ibid.*, 46, 1 (1982)
-

Aging Effects on Burning Characteristics of Ammonium Nitrate Composite Propellants

by Yasutake HARA*, Ichiro OKUNAGA* and Hidetsugu NAKAMURA*

Aging effects on burning characteristics of ammonium nitrate-polyurethane composite propellants were studied by differential thermal analysis, ignition test and measurement of burning rate for the propellants heated at 65~130°C.

Peak Temperature of thermal decomposition is decreased, and burning rate is increased with aging time. The reasons for the activation of propellants were considered on the basis of changes of oxydizer and binder. The equation of burning rate as a function of both temperature and time was derived from temperature dependence on burning rate observed.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho, Tobata, Kitakyushu 804, Japan)
